

クーロスタット法による金属錯体の電極反応の研究

著者	菅野 憲一
号	436
発行年	1975
URL	http://hdl.handle.net/10097/23879

氏名・（本籍）	かん の けん いち 菅 野 憲 一
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 4 3 6 号
学位授与年月日	昭和50年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 （博士課程） 化学専攻修了
学 位 論 文 題 目	クーロスタット法による金属錯体の電極 反応の研究
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 田 中 信 行 教 授 伊 藤 光 男 教 授 鈴 木 信 男

論 文 目 次

第1章	緒 言
第2章	装置および試薬
第3章	クーロスタット法の適用性
第4章	いくつかのアルコールと水との混合溶媒中における Cr (Ⅱ, Ⅲ)CyDTA 錯体の電極反応
第5章	界面活性剤, 主としてポリエチレングリコール (PEG) を含む場合の Cr (Ⅱ, Ⅲ)CyDTA錯体の電極反応
第6章	Co (Ⅱ, Ⅲ)CyDTA, Co (Ⅱ, Ⅲ)EDTA などの電極反応
第7章	結 語
	文 献

論文内容要旨

第1章 緒 言

電極反応とは電極・電解質溶液界面で起こる電荷移動過程およびこれに付随して起こる物質移動、先行または後続反応（これらの反応は必ずしも起こらない。）などの総称である。これらのいくつかの過程のうちで電荷移動過程は電極反応の根幹をなすもので重要なものである。したがって、この過程を速度論的に追究することは電極反応への理解を深める意味で重要である。

ところで、 Cr(III)CyDTA 錯体では CyDTA は $\text{pH } 4 \sim 8$ くらいにおいては6座配位子として作用しており安定である。また、 Cr(II)CyDTA は置換活性であるが錯形成反応の生成定数は十分に大きく CyDTA はやはり6座配位子として作用しているものと考えられる。また、電極界面での反応は一電子反応であり、先行、後続反応は起こらないものと推定される。さらに、標準電位が十分負電位側に存在し、水銀電極上での特異吸着を無視しうるものと考えられる。これらの点から反応の解釈上の簡単さを考慮し、本研究では主として Cr(II, III)CyDTA 錯体を反応物質として用い、溶媒をいくつかのアルコールと水との混合溶媒として、また、二、三の界面活性剤の存在する水溶液中でその電極反応の速度論的パラメータを求め、それらのパラメータの変化について検討した。

これに対して標準電位において水銀電極の表面電荷と反対の符号の荷電を有するという興味から陰イオン Co(II, III)CyDTA 、 Co(II, III)EDTA などについてその電極反応を検討した。

ところで、電極反応は電流、電位、電気量またはそれらの時間変化などによって把握されるのが普通で、これらの諸量を実際の反応と結びつけるために種々の理論が発展してきている。

他方、これらの諸量を正確に測定することも重要な問題であり種々の測定方法が考案されてきた。比較的最近、電気量を規制し、電極反応の速度論的研究、微量分析、吸着現象の研究などに適用と考えられるクーロスタット法が考案された。本研究では、この方法がとくに溶液抵抗の大きい場合にも適用することに注目し（例えば、非水溶媒、混合溶媒の場合など）この方法を用いて前記の反応の速度論的パラメータを求めた。また、クーロスタット法の適用性をその他、支持電解質濃度がきわめて低い場合の微量分析、界面活性剤を含む吸着の研究などに対して確認した。

第2章 装置および試薬

本研究で用いた主要な装置である自作したクーロスタットの概要およびそれを用いる場合の測定方法などについて記述する。さらに、本研究においてはじめて結晶化に成功し測定に用いた Cr(III)CyDTA の合成過程について記す。この錯体は熱重量曲線、赤外吸収スペクトル、可視部吸収スペクトルなどの測定結果から $\text{Na[CrIII(cyda)]} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ という式によって表わされることが判明した。さらに、本研究で用いたその他の装置、試薬などについても本章において記載する。

第3章 クーロスタット法の適用性

クーロスタット法を電極反応の速度論的研究、微量分析に用いる場合の解析法について記載する。自作した装置を界面活性剤を含む系の電極反応や混合溶媒中での電極反応の研究に適用したところ

好結果が得られた。また、支持電解質の濃度が 1 mM 程度でも Ni^{2+} 、 Cb^{2+} などのイオンの微量分析にクーロスタット法が適用できる可能性のあることを確認した。

第 4 章 いくつかのアルコールと水との混合溶媒中における $\text{Cr}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ CyDTA 錯体の電極反応の研究

メタノール-水、エタノール-水、 n -プロパノール-水、 n -ブタノール-水、エチレングリコール-水混合溶媒中において $\text{Cr}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ CyDTA 錯体の電極反応の速度論的パラメータをクーロスタット法によって求めた。その結果、実測される標準速度定数 $(k_s)_{ms}$ はアルコールの混合比を増すとメタノール、エチレングリコール、 n -ブタノールの場合には測定した混合比の範囲内では、ほぼ単調に減少する傾向があることが判った。エタノールおよび n -プロパノールの場合には、ある混合比までは減少したが、さらにアルコールの混合比を増すと再び増大する傾向を示した。また、混合比が比較的小さい範囲では、エチレングリコールの場合を除くと $(k_s)_{ms}$ が水溶液中での値とほぼ等しい一定な値をとった。これらの結果の一例を図 1 に示した。他方、実測される転移係数 $(\alpha_c)_{ms}$ はエタノール、 n -プロパノール、 n -ブタノールのときに、大きなアルコールの混合比の場合に水溶液中における値 0.42 (測定温度 25°C, 支持電解質 0.1M NaClO_4 , 0.1M NaOAc , 0.2M HOAc) より大きくなる傾向を示した。さらに、これらの速度論的パラメータを求める際には二重層の微分容量 C_d も求めた。 C_d はエタノールおよび n -プロパノールの場合にはアルコールの混合比を増すとある混合比までは水溶液中での値 $18 \sim 19 \mu\text{F cm}^{-2}$ よりも増大するが、さらに混合比を増すと減少し、最終的には $18 \sim 19 \mu\text{F cm}^{-2}$ よりも小さな値をとる傾向を示した。これらの測定結果から、アルコール-水混合溶媒中からアルコールが水銀電極に吸着するために $(k_s)_{ms}$ が減少すること、また、溶液が water-rich の場合にはアルコールの混合比が大きくなるほど $(k_s)_{ms}$ が減少することが判明した。これらの原因として吸着アルコールによる blocking を考えた。

エタノール、 n -プロパノールの場合にみられたアルコールの混合比をかなり大きくした場合の $(k_s)_{ms}$ の再増大の原因はいまのところ不明である。しかし、25°C, エタノールの場合において、極小値を与える混合比はアルコールの重量%で 35%~45% に存在したが、これは $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 系の電極反応の速度論的パラメータをエタノール-水混合溶媒中において測定した場合の $(k_s)_{ms}$ の

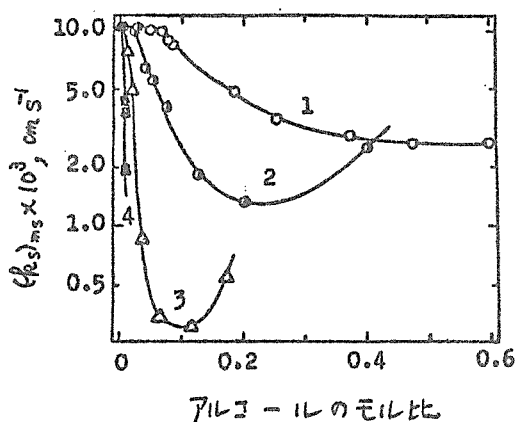


図 1 $\text{Cr}(\text{III})\text{CyDTA}/\text{Cr}(\text{II})\text{CyDTA}$ の $(k_s)_{ms}$ とアルコールの混合比との関係支持電解質 0.1M NaClO_4 , 0.1M NaOAc -0.2M HOAc . 測定温度 25°C

- 1 メタノール
- 2 エタノール
- 3 n -プロパノール
- 4 n -ブタノール

極小値を与える混合比とほぼ一致した。

第5章 界面活性剤，主としてポリエチレングリコール（PEG）を含む場合の Cr（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA 錯体の電極反応

Cr（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA の速度論的パラメータを PEG 300 および PEG 600 を含む場合，さらに，二，三のアルコールとこれらの界面活性剤が共存する場合について求めた。なお，PEG の後に記載した数字は平均分子量を示す。PEG の水銀電極に対する表面被覆率を θ とするとき， $(k_s)_{ms}$ の間に PEG 300 および PEG 600 の場合についてつぎに示す関係がほぼ成り立つことが判った。

$$(k_s)_{ms} = (k_s^0)_{ms} (1 - \theta)$$

$$(k_s)_{ms} = (k_s^0)_{ms} (1 - \theta)^b$$

ただし， $(k_s^0)_{ms}$ は $\theta = 0$ における $(k_s)_{ms}$ ， b は 1 より大きい定数である。

第6章 Co（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA，Co（Ⅱ，Ⅲ）EDTA などの電極反応

標準電位において水銀電極の表面電荷と反対の符号の荷電を有する Co（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA，Co（Ⅱ，Ⅲ）EDTA 系に対してクーロスタット法を用いて $(k_s)_{ms}$ を求めたところ $(k_s)_{ms}$ が電極反応物質の濃度に依存する結果が得られた。さらに，濃度範囲を広くして Co（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA 系の実測される交換電流密度 $(j_0)_{ms}$ の変化を調べたところ $3(j_0)_{ms}$ はある程度以上濃度が大きくなるとほぼ一定値を示す傾向がみられた。また，クーロスタット法による過電圧－時間曲線にはある時間 t において屈曲点が観測された。従来の報告をも考慮し，これらの結果を水銀電極上への電極反応物質の特異吸着に基づくものとして説明した。

第7章 結 言

いくつかのアルコールと水との混合溶媒中における Cr（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA 錯体の電極反応に対しアルコールの水銀電極への吸着が大きな影響を及ぼしていることが判った。なお，エタノール－水混合溶媒中において $(k_s)_{ms}$ はエタノールの混合比を増すとある混合比において極小を示し，さらに混合比を増すと再び増大する傾向を示した。この傾向はエタノール－水混合溶媒中における $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ の交換電流密度（標準速度定数に対応する）のエタノールの混合比による変化と類似しており興味深く思われる。

界面活性剤，ポリエチレングリコールを含む溶液中では Cr（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA 錯体の電極反応の $(k_s)_{ms}$ はポリエチレングリコールの水銀電極への吸着による blocking のため大きく減少した。

Co（Ⅱ，Ⅲ）CyDTA，Co（Ⅱ，Ⅲ）EDTA 錯体の電極反応においては，それらの錯体の水銀電極への特異吸着が大きく関与していることが推定され興味深い。

論文審査の結果の要旨

電極-溶液界面における電子移動反応すなわち電極反応については、数多くの研究が行われ特に近年は水溶液中のみならず有機溶媒中の電極反応についても研究が進められている。しかし、多くの有機溶媒は電気伝導度が小さく、電極-有機溶媒界面における電子移動反応の速度論的研究は方法的に困難であることが知られていた。菅野憲一はこの問題を取上げ、クーロスタット法を用いて金属錯体の電極反応の速度論的研究を行った。

第1章の緒論について、第2章には本研究のために製作したクーロスタットおよび主として測定の対象となった Cr(III)CyDTA 錯体の合成などが記載されている。クーロスタットは菅野の設計になるものであり、極めて短い時間に電極に荷電できるよう特別の工夫がなされている。また、 Cr(III)CyDTA は、はじめて結晶化に成功し新化合物として報告したものである。これらの成果は菅野が装置の設計、製作さらに化合物の合成などの広い範囲にわたって優れた能力を有することを示すものである。クーロスタットの適用性についてはさらに詳細に第3章に述べているが、単に電極反応の研究に対するのみでなく、支持電解質が低濃度の溶液中の微量金属定量にも適することを明らかにしている。

第4章は各種のアルコールと水との混合溶媒中における $\text{Cr(III)CyDTA}/\text{Cr(II)CyDTA}$ の電極反応の研究結果の記載である。メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールをそれぞれ水に混合した混合溶媒の混合比を変えて測定した標準速度定数はエタノール、プロパノールでは極小を与え（メタノールもその傾向を示す）、かつその極小を与える混合比がエタノールの場合 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(Hg)}$ の電極反応の場合とほぼ同じであるという興味ある結果を得ている。溶液抵抗の大きいこれらの溶媒中でクーロスタット法を用いて論文中記載のような精度の高い測定結果を得ていることは測定に対する著者の高度の技術と慎重さを示すものである。

多くの場合、界面活性剤の添加は電極反応の速度定数を減少させる。界面活性剤としてポリエチレングリコール(PEG)を用い、水溶液あるいはアルコール-水混合溶媒中での電極反応 $\text{Cr(III)CyDTA}/\text{Cr(II)CyDTA}$ のみかけの速度定数を決定した成果の記載が第5章である。PEG が被覆した電極面と裸の電極面での反応がそれぞれ異なる速度定数をもつと仮定してみかけの速度定数の減少を説明するという試みは興味深い。

第6章には、 $\text{Co(III)CyDTA}/\text{Co(II)CyDTA}$ 、 $\text{Co(III)EDTA}/\text{Co(II)EDTA}$ の電極反応の速度定数を決定した結果が述べられている。 Co(III)EDTA 、 Co(II)EDTA は電極表面で特異吸着することが知られているが、本研究においても濃度が小さいほど得られる速度定数が大きいという電極反応物質の特異吸着を示す結果が得られている。この成果は吸着を含む電極反応の解析に関連して高く評価できるものである。

以上述べたように、菅野憲一の研究は従来ほとんど得られていない有機溶媒中の電極反応の速度論的パラメータを、高性能のクーロスタットを自作し、細心の注意を払って測定を行うことによって、十分な精度で決定し、溶媒による速度定数の変化を明らかにしたもので、無機化学、電気化学の分野に貢献するものである。よって審査員一同は菅野憲一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。